

DOCKET NO.: 262416US0XPCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Dirk ROETTGER et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/06356

INTERNATIONAL FILING DATE: June 17, 2003

FOR: METHOD FOR THE TELOMERISATION OF NON-CYCLIC OLEFINS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

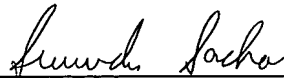
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

| <b><u>COUNTRY</u></b> | <b><u>APPLICATION NO</u></b> | <b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b> |
|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| Germany               | 102 29 290.6                 | 29 June 2002                 |
| Germany               | 103 12 829.8                 | 22 March 2003                |

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/06356. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 06 AUG 2003

WIPO

PCT

### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 12 829.8

**Anmeldetag:** 22. März 2003

**Anmelder/Inhaber:** OXENO Olefinchemie GmbH,  
Marl, Westf/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Telomerisation von nicht  
cyclischen Olefinen

**Priorität:** 29.06.2002 DE 102 29 290.6

**IPC:** C 08 F, C 07 B, C 07 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 08. Mai 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Dzierzon

### Verfahren zur Telomerisation von nicht cyclischen Olefinen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Telomerisation von nicht cyclischen Olefinen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen (I) mit Nucleophilen (II) wobei  
5 als Katalysator ein Metall-Carben-Komplex eingesetzt wird.

Unter Telomerisation wird im Rahmen dieser Erfindung die Umsetzung von Olefinen mit konjugierten Doppelbindungen (konjugierte Diene) in Gegenwart eines Nucleophils (Telogens) verstanden. Als Hauptprodukte werden dabei Verbindungen erhalten, die sich aus zwei Äquivalenten des Diens und einem Äquivalent des Nucleophils aufbauen.

Die Produkte der Telomerisationsreaktion haben als vielseitig einsetzbare Vorstufen für Lösemittel, Weichmacher, Feinchemikalien und Wirkstoffvorprodukte technische Bedeutung. Die aus Butadien erhältlichen Verbindungen Octadienol, Octadienylether oder Octadienylester  
15 sind potentielle Zwischenprodukte in Verfahren zur Darstellung von entsprechenden Alkenen.

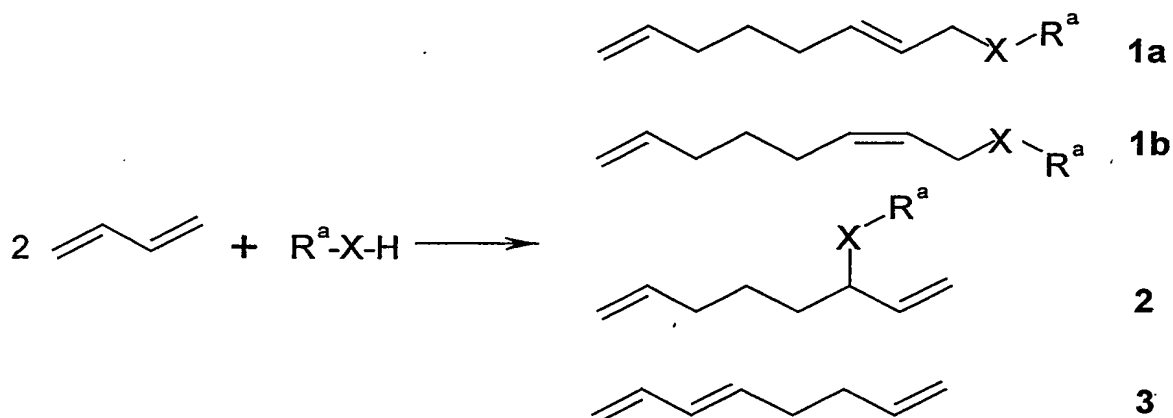
Die Telomerisation von Dienen mit Nucleophilen ist eine technisch interessante Methode zur Veredelung von kostengünstigen, industriell verfügbaren Dienen. Von besonderem Interesse ist aufgrund der guten Verfügbarkeit die Verwendung von Butadien, Isopren oder von diese Diene  
20 enthaltenden Cracker-Schnitten. Bis dato wird die Telomerisation von Butadien jedoch lediglich von der Firma Kuraray im Feinchemikalienbereich zur Synthese von 1-Octanol praktisch angewendet. Gründe, die den breiteren Einsatz von Telomerisationsprozessen verhindern, sind unter anderem mangelnde Katalysatoraktivitäten, Katalysatorproduktivitäten und Selektivitätsprobleme von Telomerisationskatalysatoren. Somit führen die bekannten  
25 Telomerisationsprozesse zu hohen Katalysatorkosten und/oder Nebenprodukten, die eine großtechnische Realisierung verhindern.

Als wirksame Katalysatoren für die Telomerisation haben sich unter anderem halogenfreie Palladium(0)- sowie Palladium(II)-Verbindungen erwiesen (A. Behr, in "*Aspects of*  
30 *Homogeneous Catalysis*"; Herausgeber R. Ugo, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht/Boston/Lancaster, 1984, Vol. 5, 3). Daneben wurden auch Verbindungen anderer Übergangsmetalle, wie z. B. Cobalt (R. Baker, A. Onions, R. J. Popplestone, T.N. Smith, J.

*Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1975, 1133-1138), Rhodium, Nickel (R. Baker, D.E. Halliday, T.N. Smith, *J. Organomet. Chem.* 1972, 35, C61-C63; R. Baker, *Chem. Rev.* 1973, 73, 487-530; R. Baker, A.H. Cook, T.N. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* 1974, 1517-1524.) und Platin, als Katalysatoren eingesetzt.

5

Die Telomerisation von Dienen ist in der Fachliteratur ausführlich beschrieben. Die oben genannten Katalysatoren liefern beispielsweise bei der Telomerisation von Butadien mit Methanol generell Gemische der aufgeführten Produkte **1a**, **1b**, **2**, **3** mit  $X = O$ ,  $R^a = Me$ . Hauptprodukte sind dabei die gewünschten technisch wichtigen linearen Telomere **1a** und **1b**. Jedoch entstehen signifikante Anteile des verzweigten Telomers **2** und von 1,3,7-Octatrien **3**.



15 Weiterhin entstehen 4-Vinyl-1-cyclohexen (Diels-Alder-Produkt des Butadiens) in variablen Ausbeuten sowie - in der Regel in nur geringen Mengen - weitere Nebenprodukte. Dieses Spektrum von Produkten findet man generell auch bei Einsatz anderer Nucleophile mit aktiven H-Atomen, wobei an Stelle der Methoxygruppe die entsprechenden Reste des jeweiligen Nucleophils treten.

20 Die signifikante Bildung der genannten Nebenprodukte ist ein weiterer Grund, der eine Umsetzung eines wirtschaftlichen und umweltfreundlichen Verfahrens außerordentlich schwierig macht. So konnten, obwohl die Telomerisation von Butadien mit Methanol bereits von mehreren Firmen intensiv bearbeitet und patentiert wurde, die oben genannten Probleme nicht befriedigend gelöst werden.

In einem von Dow Chemical in WO 91/09822 im Jahr 1989 beschriebenen kontinuierlichen Verfahren mit Palladiumacetylacetonat/Triphenylphosphan als Katalysator wurden Katalysatorproduktivitäten (turnover numbers) bis zu 44000 erzielt. Allerdings sind die  
5 Chemoselektivitäten bei derartigen Katalysatorumsatzzahlen für das Zielprodukt 1 < 85 %.

National Distillers and Chem. Corp. (US 4,642,392, US 4,831,183) beschrieben 1987 ein diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Octadienylethern. Dabei wurde das Produktgemisch destillativ vom Katalysator (Palladiumacetat / 5 Äq. Triphenylphosphan) abgetrennt, der in Tetraglyme gelöst zurückbleibt. Der Katalysator kann bis zu zwölfmal wiederverwendet werden, wobei jeweils Phosphan ergänzt wird. Der Startansatz lieferte den linearen Ether allerdings in nur 57 % Ausbeute (entspricht TON 2000). Das n/iso-Verhältnis von Produkt 1 zu Produkt 2 beträgt in diesem Fall nur 3.75 : 1. In einem weiteren Patent von National Distillers wurde das Produktgemisch durch Extraktion mit Hexan von der  
15 Reaktionslösung abgetrennt. Die Telomerisation wurde dabei in Dimethylformamid oder Sulfolan mit dem Katalysatorgemisch Palladium(II)acetat / 3 Äq. Triphenylphosphinmonosulfonat durchgeführt. Der erste Ansatz lieferte das lineare Telomer mit einer TON von 900. Die Selektivität bezüglich des linearen Alkohols betrug geringe 40 %.

20 Auch längerkettige primäre Alkohole wie Ethanol, Propanol und Butanol (J. Beger, H. Reichel, *J. Prakt. Chem.* 1973, 315, 1067) bilden mit Butadien die entsprechenden Telomere. Allerdings ist die Katalysatoraktivität der bekannten Katalysatoren hier noch geringer als in den oben genannten Fällen. So wurden unter identischen Reaktionsbedingungen  $[\text{Pd}(\text{acetylacetonat})_2] / \text{PPh}_3 / \text{Butadien} / \text{Alkohol} = 1 : 2 : 2000 : 5000$ ; 60 °C / 10 h] die  
25 Telomere von Methanol mit 88 % Ausbeute, diejenigen von Propanol mit 65 % Ausbeute und von Nonanol nur noch mit 21 % Ausbeute gebildet.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die bekannten Palladiumphosphankatalysatoren für Telomerisationsreaktionen von Butadien mit Alkoholen keine befriedigenden Selektivitäten  
30 von > 95 % Chemo- und Regioselektivität erreicht werden, um ein ökologisch vorteilhaftes Verfahren zu erzielen.

Carbonsäuren sind wie Alkohole geeignete Nucleophile in Telomerisationsreaktionen. Aus Essigsäure und Butadien erhält man in guten Ausbeuten die entsprechenden Octadienylderivate **1a**, **1b** und **2** mit  $R^a = \text{Me-CO}$ ,  $X = \text{O}$  (DE 2 137 291). Das Verhältnis der Produkte 1/2 kann über die Liganden am Palladium beeinflusst werden (D. Rose, H. Lepper, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *49*, 473). Mit Triphenylphosphin als Ligand wurde ein Verhältnis 4/1 erreicht, bei Einsatz von Tris(o-methylphenyl)phosphit konnte das Verhältnis auf 17/1 gesteigert werden. Andere Carbonsäuren wie Pivalinsäure, Benzoesäure oder Methacrylsäure, aber auch Dicarbonsäuren lassen sich ebenfalls mit Butadien umsetzen.

Shell Oil hat aufbauend auf die Telomerisation von konjugierten Dienen mit Carbonsäuren ein Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Olefinen in der US 5 030 792 beschrieben.

Telomerisationsreaktionen, bei denen Wasser als Nucleophil eingesetzt wird, sind unter anderem von der Firma Kuraray intensiv untersucht worden (US 4 334 117, US 4 356 333, US 5 057 631). Dabei werden Phosphine, meistens wasserlösliche Phosphine, oder Phosphoniumsalze (EP 0 296 550) als Liganden eingesetzt. Der Einsatz von wasserlöslichen Diphosphinen als Ligand wird in WO 98/08 794 beschrieben, DE 195 23 335 offenbart die Umsetzung von Alkadienen mit Wasser in Gegenwart von Phosponit oder Phosphinitliganden.

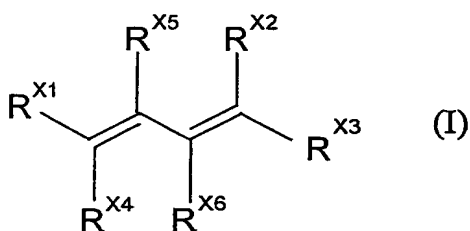
Die Telomerisation von Butadien mit Nucleophilen, wie Formaldehyd, Aldehyden, Ketonen, Kohlendioxid, Schwefeldioxid, Sulfinsäuren,  $\beta$ -Ketoestern,  $\beta$ -Diketonen, Malonsäureestern,  $\alpha$ -Formylketonen und Silanen ist ebenfalls beschrieben.

Der größere Teil der Arbeiten zur Telomerisation wurde mit Butadien durchgeführt. Die Reaktion ist aber auch auf andere Diene mit konjugierten Doppelbindungen anwendbar. Diese kann man formal als Derivate des Butadiens betrachten, in dem Wasserstoffatome durch andere Gruppen ersetzt sind. Technisch bedeutsam ist vor allem Isopren. Da Isopren im Gegensatz zum Butadien ein unsymmetrisches Molekül ist, kommt es bei der Telomerisation zur Bildung von weiteren Isomeren (J. Beger, Ch. Duschek, H. Reichel, *J. Prakt. Chem.* **1973**, *315*, 1077 - 89). Das Verhältnis dieser Isomeren wird dabei erheblich durch die Art des Nucleophils und auch die Wahl der Liganden beeinflusst.

Aufgrund der genannten Bedeutung der Telomerisationsprodukte und den Problemen des derzeitigen Stands der Technik, besteht ein großer Bedarf nach neuen Katalysatorsystemen für Telomerisationsreaktionen, die mit einer hohen Katalysatorproduktivität für die großtechnische Durchführung geeignet sind und die Telomerisationsprodukte in hoher Ausbeute und Reinheit liefern.

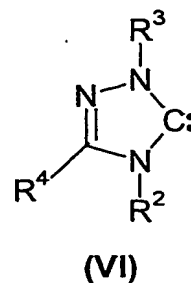
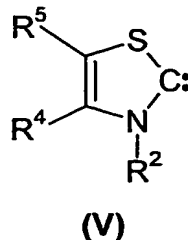
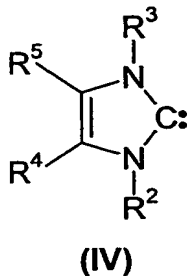
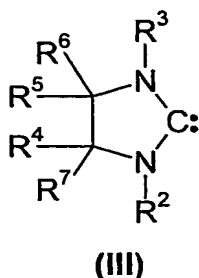
Überraschender Weise wurde gefunden, dass Telomerisationsreaktionen eines nicht cyclischen Olefins mit einem Nucleophil durch Metalle der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems und bestimmten Carbenliganden mit hohen Umsätzen und Selektivitäten katalysiert werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur katalytischen Telomerisation von nicht cyclischen Olefinen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen, insbesondere nicht cyclische Olefine der Formel (I)



mit mindestens einem Nucleophil,

wobei als Katalysator Komplexe eingesetzt werden, die Metalle der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente und mindestens einen Carbenligand nach einer der allgemeinen Formeln



enthalten, mit

$R^{X1}, R^{X2}, R^{X3}, R^{X4}, R^{X5}, R^{X6}$ : gleich oder verschieden, H, lineare, verzweigte, substituierte oder unsubstituierte cyclische oder alicyclische aliphatische oder aromatische Gruppen mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen,

$R^2, R^3$ : gleich oder verschieden a) lineare, verzweigte, substituierte oder unsubstituierte cyclische oder alicyclische Alkylgruppen mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen,  
oder b) substituierte oder unsubstituierte, mono- oder polycyclische Arylgruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen  
oder c) mono- oder polycyclischer, substituierter oder unsubstituierter Heterocyclus mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen und mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe N, O, S

$R^4, R^5, R^6, R^7$ : gleich oder verschiedenen  
Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, -CN, -COOH, -COO-Alkyl-, -COO-Aryl-, -OCO-Alkyl-, -OCO-Aryl-, -OCOO-Alkyl-, -OCOO-Aryl-, -CHO, -CO-Alkyl-, -CO-Aryl-, -O-Alkyl-, -O-Aryl-, -NH<sub>2</sub>, -NH(Alkyl)-, -N(Alkyl)<sub>2</sub>-, -NH(Aryl)-, -N(Alkyl)<sub>2</sub>-, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -Ferrocenyl, -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, wobei die Alkylgruppen 1 - 24 und die Arylgruppen 5 bis 24 Kohlenstoffatome beinhalten und die Reste  $R^4$  und  $R^5$  auch Teil eines verbrückenden aliphatischen oder aromatischen Ringes sein können,

mit der Maßgabe, das in Kombination mit Pd als Metall der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems  $R^2$  und/oder  $R^3$  die Bedeutung c) hat.



$R^2$  und  $R^3$  stehen insbesondere für einen mono- oder polycyclischen Ring, der mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus den Elementen Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthält und gegebenenfalls weitere Substituenten ausgewählt aus den Gruppen -CN, -COOH, -COO-Alkyl-, -COO-Aryl-, -OCO-Alkyl-, -OCO-Aryl-, -OCOO-Alkyl-, -OCOO-Aryl-, -CHO, -CO-Alkyl-, -CO-Aryl-, -Aryl-, -Alkyl-, -O-Alkyl-, -O-Aryl-, -NH<sub>2</sub>, -NH(Alkyl)-, -N(Alkyl)<sub>2</sub>-, -NH(Aryl)-, -N(Alkyl)<sub>2</sub>-, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -Ferrocenyl, -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> aufweist. Die Alkylgruppen weisen 1 bis 24 und die Arylgruppen 5 bis 24 Kohlenstoffatome auf. In dem Fall, das Pd als Metall der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems verwendet wird, ist einer oder beide Liganden  $R^2$  und  $R^3$ , diese Bedeutungen auf.

Die Reste  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  und/oder  $R^7$  können jeweils gleich oder verschieden sein und mindestens einen Substituenten aus der Gruppe -H, -CN, -COOH, -COO-Alkyl, -COO-Aryl, -OCO-Alkyl, -OCO-Aryl, -OCOO-Alkyl, -OCOO-Aryl, -CHO, -CO-Alkyl, -CO-Aryl, -Aryl, -Alkyl, -Alkenyl, -Allyl, -O-Alkyl, -O-Aryl, -NH<sub>2</sub>, -NH(Alkyl), -N(Alkyl)<sub>2</sub>, -NH(Aryl), -N(Alkyl)<sub>2</sub>, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -Ferrocenyl, -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> aufweisen, wobei die Alkylgruppen 1 bis 24, bevorzugt 1 bis 20, die Alkenylgruppen 2 bis 24, die Arylgruppen 3 bis 24 und die mono- oder polycyclischen Arylgruppen 5 bis 24 Kohlenstoffatome beinhalten.

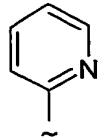
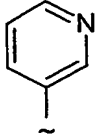
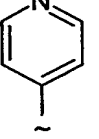
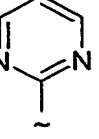
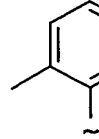
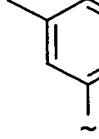
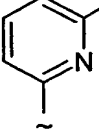
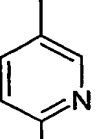
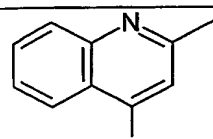
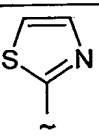
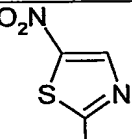
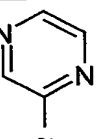
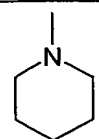
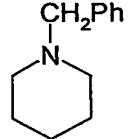
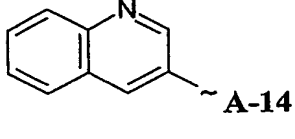
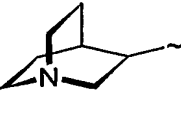
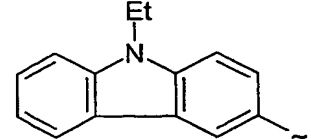
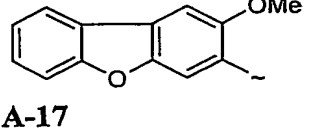
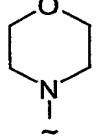
Die Reste  $R^4$  bis  $R^6$  können z. B. über (CH<sub>2</sub>)- oder (CH)-Gruppen miteinander kovalent verknüpft sein.

Substituenten mit aciden Wasserstoffatomen können an Stelle der Protonen auch Metall- oder Ammoniumionen aufweisen.

25

Die Reste  $R^2$  und  $R^3$  stehen unter anderem für mono- oder polycyclische Ringe, die mindestens ein Heteroatom enthalten. Dies sind beispielsweise Reste, die sich von fünf- und sechsgliedrigen Heteroalkanen, Heteroalkenen und Heteroaromaten wie 1,4-Dioxan, Morpholin,  $\gamma$ -Pyran, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyrrol, Furan, Thiophen, Pyrazol, Imidazol, Thiazol und Oxazol ableiten. In der nachfolgenden Tabelle sind konkrete Beispiele für derartige Reste  $R^2$  und  $R^3$  wiedergegeben. Darin bezeichnet ~ jeweils den Anknüpfungspunkt zum Fünfring-Heterozyklus.

30

|   |   |   |  |
|---|---|---|--|
| <br>~ A-1    | <br>~ A-2    | <br>~ A-3    | <br>~ A-19  |
| <br>~ A-4    | <br>~ A-5    | <br>~ A-6    | <br>~ A-7   |
| <br>~ A-8    | <br>~ A-9    | <br>~ A-10   | <br>~ A-11  |
| <br>~ A-12  | <br>~ A-13  | <br>~ A-14 | <br>~ A-15 |
| <br>~ A-16 | <br>~ A-17 | <br>~ A-18 |  |

Im Rahmen dieser Erfindung werden unter Carbenliganden sowohl freie Carbene, die als Ligand fungieren können, als auch an Metall koordinierte Carbene verstanden.

5

Geeignete Metalle können z. B. Pd, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, oder Pt sein.

In der Telomerisation gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren können prinzipiell alle nicht cyclischen Olefine mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen eingesetzt werden. Im Rahmen dieser Erfindung ist der Einsatz von Verbindungen gemäß Formel (I), insbesondere von 1,3-Butadien und Isopren (2-Methyl-1,3-butadien) bevorzugt. Dabei können sowohl die reinen Diene als auch Mischungen, die diese Diene enthalten, eingesetzt werden.

10

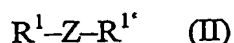
Als 1,3-Butadien/Isopren enthaltende Mischungen kommen vorzugsweise Mischungen von 1,3-Butadien oder Isopren mit anderen C<sub>3</sub>-, C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen und/oder C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffen zum Einsatz. Solche Mischungen fallen beispielsweise bei 5 Spalt(Crack)-Prozessen zur Produktion von Ethen an, in denen Raffineriegase, Naphtha, Gasöl, LPG (liquified petroleum gas), NGL (natural gas liquid) usw. umgesetzt werden. Die bei diesen Prozessen als Nebenprodukt anfallenden C<sub>4</sub>-Schnitte enthalten je nach Crack-Verfahren unterschiedliche Mengen an 1,3-Butadien. Typische 1,3-Butadienkonzentrationen im C<sub>4</sub>-Schnitt, wie sie aus einem Naphtha-Steamcracker erhalten werden, liegen bei 20 bis 70 % 1,3-Butadien.

Die C<sub>4</sub>-Komponenten n-Butan, i-Butan, 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten und i-Buten, die ebenfalls in diesen Schnitten enthalten sind, stören die Umsetzung im Telomerisationsschritt nicht oder nur unwesentlich.

15

Diene mit kumulierten Doppelbindungen (1,2-Butadien, Allen usw.) und Alkine, insbesondere Vinylacetylen, können hingegen als Moderatoren in der Telomerisationsreaktion wirken. Es ist daher vorteilhaft, die Alkine und ggf. das 1,2-Butadien vorher zu entfernen (z. B. gemäß DE 195 23 335). Dies kann, falls möglich, über physikalische Verfahren wie Destillation oder 20 Extraktion erfolgen. Auf chemischem Weg können die Alkine über Selektivhydrierungen zu Alkenen oder Alkanen und die kumulierten Diene zu Monoenen reduziert werden. Verfahren für derartige Hydrierungen sind Stand der Technik und zum Beispiel in WO 98/12160, EP-A-0 273 900, DE-A-37 44 086 oder US 4 704 492 beschrieben.

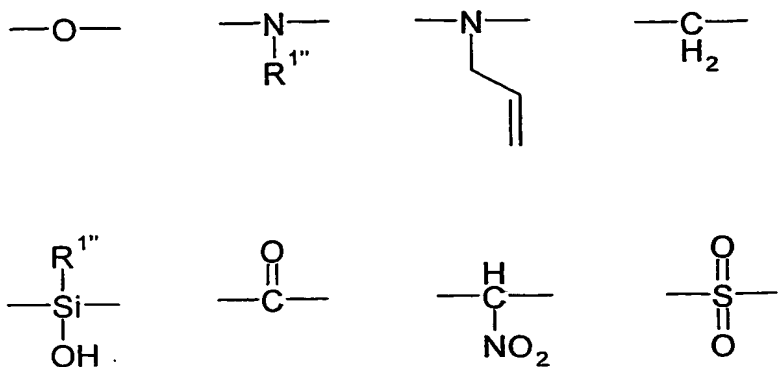
25 Als Nukleophil werden im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt Verbindungen der Formel (II)



eingesetzt wird, mit

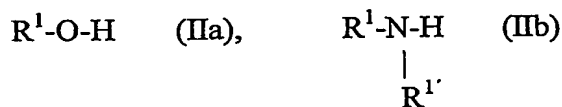
Z gleich O, N(R<sup>1''</sup>), N(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), C(H<sub>2</sub>), Si(R<sup>1''</sup>)(OH), C=O, C(H)(NO<sub>2</sub>) oder S(O<sub>2</sub>),

30 also



und  $R^1$ ,  $R^{1'}$  oder  $R^{1''}$  gleich oder verschieden, H, substituierte oder unsubstituierte, lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppen, Alkenylgruppen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, Carboxylgruppen oder Arylgruppen bedeuten und die Reste  $R^1$ ,  $R^{1'}$  über kovalente Bindungen miteinander verknüpft sein können, wobei  $R^1$  und  $R^{1'}$  gleich oder unterschiedlich substituiert sein können, z. B. mit einem oder mehreren Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe -CN, -COOH, -COO-Alkyl, -CO-Alkyl, -Aryl, -Alkyl, -COO-Aryl, -CO-Aryl, -O-Alkyl, -O-CO-Alkyl, -N-Alkyl<sub>2</sub>, -CHO, -SO<sub>3</sub>H, -NH<sub>2</sub>, -F, -Cl, -OH, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>. Die Alkylgruppen an den Substituenten weisen vorzugsweise 1 bis 24 und die Arylgruppen an den Substituenten weisen vorzugsweise 5 bis 24 Kohlenstoffatome auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Nucleophil (II) Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa) oder (IIb)



eingesetzt,

wobei  $R^1$ ,  $R^{1'}$  jeweils gleich oder verschieden, H, substituierte oder unsubstituierte, lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppen, Alkenylgruppen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, Carboxylgruppen oder Arylgruppen bedeuten und die Reste  $R^1$ ,  $R^{1'}$  über kovalente Bindungen miteinander verknüpft sein können.

$R^1$  und  $R^{1'}$  können gleich oder unterschiedlich substituiert sein, z. B. mit einem oder mehreren Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe -CN, -COOH, -COO-Alkyl, -CO-Alkyl, -Aryl, -Alkyl, -COO-Aryl, -CO-Aryl, -O-Alkyl, -O-CO-Alkyl, -N-Alkyl<sub>2</sub>, -CHO, -SO<sub>3</sub>H, -NH<sub>2</sub>, -F,

-Cl, -OH, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>. Die Alkylgruppen weisen 1 bis 24 und die Arylgruppen 5 bis 24 Kohlenstoffatome auf.

Als Nucleophile werden bevorzugt alle Verbindungen eingesetzt, die der allgemeinen Formel (II) genügen. Beispiele für Telogene nach der allgemeinen Formel (II) sind

- Wasser,
- Alkohole und Phenole wie zum Beispiel Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Allylalkohol, Butanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Isononanol, Benzylalkohol, Cyclohexanol, Cyclopentanol, 2-Methoxyethanol, Phenol oder 2,7-Octadien-1-ol
- Dialkohole wie zum Beispiel Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Butandiol, 2,3-Butandiol und 1,3-Butandiol
- Polyole wie zum Beispiel Glycerin, Glucose, Saccharose,
- Hydroxyverbindungen wie zum Beispiel  $\alpha$ -Hydroxyessigsäureester
- Carbonsäuren wie zum Beispiel Essigsäure, Propansäure, Butansäure, Isobutansäure, Benzoessäure, 1,2-Benzoldicarbonsäure, 1,3-Benzoldicarbonsäure, 1,4-Benzoldicarbonsäure, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure,
- Ammoniak,
- primäre Amine wie zum Beispiel Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Octylamin, 2,7-Octadienylamin, Dodecyclamin, Anilin, Ethylendiamin oder Hexamethylendiamin
- sekundäre Amine wie Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Bis(2,7-Octadienyl)amin, Dicyclohexylamin, Methylcyclohexylamin, Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Piperazin oder Hexamethylenimin

Telogene, die selbst über eine Telomerisationsreaktion erhalten werden können, können direkt eingesetzt oder aber in situ gebildet werden. So kann beispielsweise 2,7-Octadien-1-ol aus Wasser und Butadien in Anwesenheit des Telomerisationskatalysators in situ gebildet werden, 2,7-Octadienylamin aus Ammoniak und 1,3-Butadien usw.

Besonders bevorzugt eingesetzte Telogene sind Wasser, Methanol, Ethanol, n-Butanol, Allylalkohol, 2-Methoxyethanol, Phenol, Ethylenglycol, 1,3-Propandiol, Glycerin, Glucose,

Saccharose, Essigsäure, Butansäure, 1,2-Benzoldicarbonsäure, Ammoniak, Dimethylamin und Diethylamin.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt in Anwesenheit eines Lösungsmittels  
5 durchgeführt.

Als Lösemittel findet im Allgemeinen das eingesetzte Nucleophil Verwendung, wenn es bei Reaktionsbedingungen als Flüssigkeit vorliegt. Es können jedoch auch andere Lösemittel eingesetzt werden. Die eingesetzten Lösemittel sollten dabei weitgehend inert sein. Bevorzugt  
10 wird der Zusatz von Lösemitteln bei Einsatz von Nucleophilen, die unter Reaktionsbedingungen als Feststoffe vorliegen oder bei Produkten, die unter den Reaktionsbedingungen als Feststoffe anfallen würden. Geeignete Lösemittel sind unter anderem aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel  $C_3$ - $C_{20}$ -Alkane, Mischungen niederer Alkane ( $C_3$ - $C_{20}$ ), Cyclohexan, Cyclooctan,  
15 Ethylcyclohexan, Alkene und Polyene, Vinylcyclohexen, 1,3,7-Octatrien, die  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe aus Crack- $C_4$ -Schnitten, Benzol, Toluol und Xylol; polare Lösemittel wie zum Beispiel tertiäre und sekundäre Alkohole, Amide wie zum Beispiel Acetamid, Dimethylacetamid und Dimethylformamid, Nitrile wie zum Beispiel Acetonitril und Benzonitril, Ketone wie zum Beispiel Aceton, Methylisobutylketon und Diethylketon;  
20 Carbonssäureester wie zum Beispiel Essigsäureethylester, Ether wie beispielsweise Dipropylether, Diethylether, Dimethylether, Methyloctylether, 3-Methoxyoctan, Dioxan, Tetrahydrofuran, Anisol, Alkyl- und Arylether von Ethylenglycol, Diethylenglycol und Polyethylenglycol und andere polare Lösemittel wie zum Beispiel Sulfolan, Dimethylsulfoxid, Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Wasser. Auch Ionische Flüssigkeiten, beispielsweise  
25 Imidazolium oder Pyridiniumsalze, können als Lösemittel eingesetzt werden.

Die Lösemittel kommen allein oder als Mischungen verschiedener Lösemittel bzw. Nucleophile zum Einsatz.

30 Die Temperatur, bei der die Telomerisationsreaktion ausgeführt wird, liegt zwischen 10 und 180 °C, bevorzugt zwischen 30 und 120 °C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 100 °C. Der

Reaktionsdruck beträgt 1 bis 300 bar, bevorzugt 1 bis 120 bar, besonders bevorzugt 1 bis 64 bar und ganz besonders bevorzugt 1 bis 20 bar.

5    Essentiell für das erfindungsgemäße Verfahren ist, dass die Telomerisationsreaktion mit Katalysatoren auf Basis von Metall-Komplexen mit Carbenliganden nach den allgemeinen Formeln (III) bis (VI) durchgeführt wird.

Beispiele für Carbenliganden, die den allgemeinen Formeln (III) bis (VI) entsprechen, und Komplexe, die derartige Liganden enthalten sind zum Teil in der Fachliteratur bereits beschrieben (W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162; W.A. Herrmann, T. Weskamp, V.P.W. Böhm, *Advances in Organometallic Chemistry*, **2001**, *Vol. 48*, 1-69; D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-91).

15    Für Carbenliganden und Komplexe, die heterocyclische Substituenten tragen, sind allerdings nur wenige Beispiele bekannt (J.C.C. Chen, I.J.B. Lin, *Organometallics* **2000**, *19*, 5113).

Das Katalysatormetall der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems kann auf verschiedene Weisen in den Prozess eingebracht werden.

- 20    a) Als Metall-Carbenkomplexe  
b) In Form von Precursoren, aus denen in situ die Katalysatoren gebildet werden.

Zu a)

25    Metall-Carbenkomplexe sind in der Fachliteratur beschrieben (vgl. W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162; W.A. Herrmann, T. Weskamp, V.P.W. Böhm, *Advances in Organometallic Chemistry*, **2001**, *Vol. 48*, 1-69; D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-91; J.C.C. Chen, I.J.B. Lin, *Organometallics* **2000**, *19*, 5113) und auf verschiedenen Wegen erhältlich. Beispielsweise können die Komplexe durch Anlagerung von Carbenligand an  
30    Metallverbindungen gebildet werden. Dies kann unter Erweiterung der Ligandensphäre erfolgen oder unter Aufbrechen von Brückenstrukturen. Oftmals können aus einfachen Verbindungen der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems, wie Salzen oder Metallkomplexen

(Acetate, Acetylacetonate, Carbonyle usw.) durch Umsetzung mit den Carbenliganden Metallverbindungen nach der allgemeinen Formel I erhalten werden. Eine weitere Möglichkeit ist der Austausch von am Zentralmetall koordinierten Liganden durch die Carbenliganden. Dabei werden schwächer koordinierende Liganden (z. B. Solvensmoleküle) durch die  
5 Carbenliganden verdrängt.

Im Rahmen dieser Erfindung werden bevorzugt Metall-Carben-Komplexe nach der allgemeinen Formel



eingesetzt,

in der M für Metalle der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente steht, X an das Metallatom gebundene ein- oder mehrzählige geladene oder ungeladene Liganden bedeutet  
15 und

A für ein einfach geladenes Anion oder das chemische Äquivalent eines mehrfach geladenen Anions steht, L für einen oder mehrere Liganden der Formeln III bis VI steht, b eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellt, a eine ganze Zahl von 1 bis  $4 \times b$ , c = 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis  $4 \times b$  und n = 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.

20

Die Gruppe A steht bevorzugt für Halogenid-, Sulfat-, Phosphat-, Nitrat-, Pseudohalogenid-, Tetraphenylborat-, Tetrafluoroborat-, Hexafluorophosphat-, und Carboxylat-Ionen, unter den zuletzt genannten bevorzugt das Acetat-Ion, ferner für Metallkomplex-Anionen, beispielsweise Tetrachloropalladat, Tetrachloroaluminat, Tetrachloroferrat(II), Hexafluoroferrat(III),  
25 Tetracarbonylcobaltat.

Die ein oder mehrzähligen Liganden, die in den Komplexen des Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd und Pt neben den Carbenliganden enthalten sein können, sind in der allgemeinen Formel (VII) als X  
widergegeben. X steht für Wasserstoff oder das Wasserstoff-Ion, Halogene oder Halogen-  
30 Ionen, Pseudohalogenide, Carboxylat-Ionen, Sulfonat-Ionen, Amidreste, Alkoholatreste, Acetylacetonatrest, Kohlenmonoxid, Alkylreste mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, Arylreste mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, Isonitrile, Stickstoffliganden (beispielsweise Stickstoffmonoxid,



Nitrile, Amine, Pyridine), Monoolefine, Diolefine, Alkine, Allylgruppen, Cyclopentadienylgruppen,  $\pi$ -Aromaten und Phosphorliganden, die über das Phosphoratom koordinieren. Bei den Phosphorliganden handelt es sich bevorzugt um Verbindungen des dreiwertigen Phosphors, wie Phosphine, Phosphite, Phosphonite, Phosphinite. Sind mehrere  
5 Liganden X im Metallkomplex vorhanden, können diese gleich oder verschieden sein.

Tragen die Substituenten der Carbenliganden nach den allgemeinen Formeln (III) bis (VI) funktionelle Gruppen, können diese ebenfalls an das Metallatom koordinieren (chelatisierende Koordination, in der Literatur auch als hemilabile Koordination beschrieben (J.C.C. Chen, I.J.B. Lin, Organometallics 2000, 19, 5113).

Zu b)

Die Metall-Carbenkomplexe werden in situ aus Vorstufen und Carbenligand bzw. einer Carbenligandenvorstufe gebildet.

15

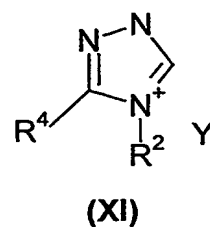
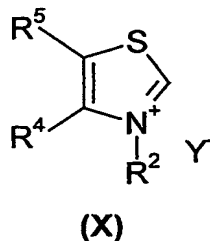
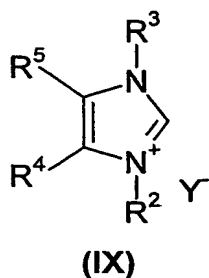
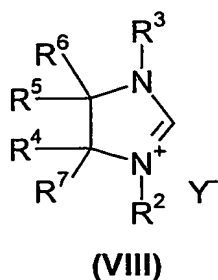
Als Vorstufen für die Metallkomplexe der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems kommen beispielsweise Salze oder einfache Komplexverbindungen der Metalle in Frage, beispielsweise Metallhalogenide, Metallacetate, Metallacetylacetonate, Metallcarbonyle.

20 Zur näheren Erläuterung seien einige konkrete Beispiele für Palladiumverbindungen angeführt: Palladium(II)acetat, Palladium(II)chlorid, Palladium(II)bromid, Lithiumtetrachloropalladat, Palladium(II)acetylacetonat, Palladium(0)-dibenzylidenaceton-Komplexe, Palladium(II)-propionat, Palladium(II)chloridbisacetonitril, Palladium(II)-bistriphenylphosphandichlorid, Palladium(II)chloridbisbenzonitril, Bis(tri-*o*-tolylphosphin)palladium(0). Analoge  
25 Verbindungen der anderen Metalle der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems können ebenso eingesetzt werden.

Die Carbene nach den allgemeinen Formeln (III) bis (VI) werden in Form freier Carbene oder als Metallkomplexe eingesetzt oder in situ aus Carbenvorstufen erzeugt.

30

Als Carbenvorstufen eignen sich beispielsweise Salze der Carbene gemäß den allgemeinen Formeln (VIII) bis (XI),



wobei  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  die bereits genannten Bedeutungen haben und Y für eine einfach geladene anionische Gruppe oder entsprechend der Stöchiometrie anteilig für eine mehrfach geladene anionische Gruppe steht.

Beispiele für Y sind Halogenide, Hydrogensulfat, Sulfat, Phosphat, Alkoholat, Phenolat, Alkylsulfate, Arylsulfate, Borate, Hydrogencarbonat, Carbonat, Alkylcarboxylate, Arylcarboxylate.

Aus den Salzen der Carbene können die entsprechenden Carbene, gegebenenfalls unter Umsetzung mit einer zusätzlichen Base, freigesetzt werden. Als Basen eignen sich beispielsweise Metallhydride, Metallalkoholate, Carbonylmetallate, Metallcarboxylate, Metallamide oder Metallhydroxide.

Die Konzentration des Katalysators, formal angegeben in ppm (Masse) an Katalysatormetall bezogen auf die Gesamtmasse, beträgt 0.01 ppm bis 1000 ppm, bevorzugt 0.5 bis 100 ppm, besonders bevorzugt 1 bis 50 ppm.

Das Verhältnis [Mol/Mol] von Carben zu Metall beträgt 0.01 : 1 bis 250 : 1, bevorzugt 1 : 1 bis 100 : 1, besonders bevorzugt 1 : 1 bis 50 : 1. Neben den Carbenliganden können noch weitere Liganden, beispielsweise Phosphorliganden wie Triphenylphosphin, in der Reaktionsmischung vorliegen.

Aufgrund der Katalysatoraktivitäten und -stabilitäten ist es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, extrem kleine Mengen an Katalysator zu verwenden. Neben einer

Verfahrensführung, bei der der Katalysator wiederverwendet wird, wird so auch die Option eröffnet, den Katalysator nicht zu recyceln. Beide Varianten sind in der Patentliteratur bereits beschrieben (WO 90/13531, US 5 254 782, US 4 642 392).

- 5 Oftmals ist es vorteilhaft, die Telomerisationsreaktion in Gegenwart von Basen durchzuführen. Bevorzugt werden basische Komponenten mit einem  $pK_b$ -Wert kleiner 7, insbesondere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe Amine, Alkoholate, Phenolate, Alkalimetallsalze, Erdalkalimetallsalze eingesetzt.

Als basische Komponente sind beispielsweise geeignet Amine wie Trialkylamine, die alicyclisch oder/und offenkettig sein können, Amide, Alkali- oder/und Erdalkalisalze aliphatischer oder/und aromatischer Carbonsäuren, wie Acetate, Propionate, Benzoate bzw. entsprechende Carbonate, Hydrogencarbonate, Alkoholate von Alkali- und/oder Erdalkalielelementen, Phosphate, Hydrogenphosphate oder/und Hydroxide bevorzugt von  
15 Lithium, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Cäsium, Ammonium- und Phosphoniumverbindungen. Bevorzugt sind als Zusatz Hydroxide der Alkali- und Erdalkalielemente und Metallsalze des Nucleophils nach der allgemeinen Formel (II).

Im allgemeinen wird die basische Komponente zwischen 0.01 Mol-% und 10 Mol-% (bezogen  
20 auf das Olefin), bevorzugt zwischen 0.1 Mol-% und 5 Mol-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 0.2 Mol-% und 1 Mol-% eingesetzt.

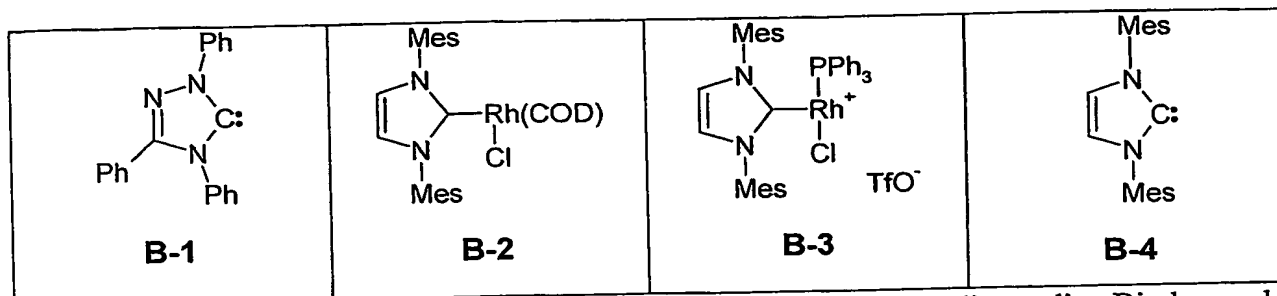
In dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt das Verhältnis [Mol/Mol] zwischen eingesetztem Dien und Nucleophil 1 : 100 bis 100 : 1, bevorzugt 1 : 50 bis 10 : 1, besonders bevorzugt 1 : 10  
25 bis 2 : 1.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden und ist nicht auf den Einsatz bestimmter Reaktortypen begrenzt. Beispiele für Reaktoren, in denen die Reaktion durchgeführt werden kann, sind Rührkesselreaktor, Rührkesselkaskade,  
30 Strömungsrohr und Schlaufenreaktor. Auch Kombinationen verschiedener Reaktoren sind möglich, beispielsweise ein Rührkesselreaktor mit nachgeschaltetem Strömungsrohr.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne den Schutzbereich der Patentanmeldung zu beschränken.

### Beispiele

5



Mes = Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl); COD = 1,5-Cyclooctadien; die Bindung des heterocyclischen Carbenliganden an das Metall wird in Anlehnung an die Fachliteratur in Form einer Einfachbindung, nicht als Doppelbindung, dargestellt; TfO<sup>-</sup> = Trifluormethansulfonat

#### 10 Beispiel 1 – Telomerisation von 1,3-Butadien mit Methanol

In einem 3-Liter Autoklav (Firma Büchi) wurden 211 g entgastes Methanol, 589 g 1,3-Butadien, 1.20 g Natrimhydroxid, 50 g Cyclooctan (interner GC Standard) und 0.50 g 4-t-Butylcatechol unter Schutzgas vorgelegt und auf 80 °C erwärmt. 0.0494 g Palladiumacetylacetonat und 0.1078 g der Verbindung 5-Methoxy-1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazolin (aus der sich unter Abspaltung von Methanol das Carben B-1 bilden kann) wurden separat unter Schutzgas in 48.4 g entgastem Methanol gelöst. Die Reaktion wurde durch Zugabe dieser Lösung (aus einer Druckbürette) in den Autoklaven gestartet und der Reaktionsverlauf durch gaschromatographische Analyse von regelmäßig entnommenen Proben verfolgt. Nach 180 Minuten waren 18 % des Butadiens umgesetzt, die Selektivität der Reaktion zum 2,7-Octadienyl-1-methylether betrug nach gaschromatographischer Analyse > 96.8 %.

15

20

#### Beispiel 2

Synthese des Komplexes B-2: 60 mg [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> (M = 493.08 g/mol) werden in 2 ml THF (Tetrahydrofuran) gelöst und unter Rühren mit 76 mg des Carbens B-4 (M = 304.3 g/mol), gelöst in 1 ml THF, bei Raumtemperatur versetzt. Die Lösung wird 3 h gerührt, das THF im Vakuum entfernt, der Niederschlag in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und filtriert. Das CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird im Vakuum

25

entfernt, der Rückstand mit Pentan gewaschen, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 82 % (110 mg,  $M = 550.97$  g/Mol).

### Beispiel 3

- 5 Synthese des Komplexes **B-3**: 113.6 mg **B-2** (0.21 mmol,  $M = 550.97$  g/mol), in 5 ml THF gelöst, werden mit 53 mg AgOTf (0.01 mmol,  $M = 256.94$  g/Mol) und 57 mg  $\text{PPh}_3$  (0.21 mmol,  $M = 262.28$  g/Mol), gelöst in 10 ml THF, bei RT versetzt. Das ausfallende AgCl wird abfiltriert und das THF im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, filtriert und das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  im Vakuum teilweise entfernt. Der Komplex wird aus wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch Zugabe von Pentan ausgefällt, abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 171.8 mg, 90 % ( $M = 926.88$  g/Mol).

### Beispiele 4 und 5

#### **Allgemeine Arbeitsvorschrift: zur Telomerisation von Butadien mit Methanol:**

- 15 In einem 100-ml-Schlenkrohr wird unter Schutzgas eine entsprechende Menge Katalysator in 16.1 g Methanol gelöst. Die Lösung wird mit 1 Mol-% (bezogen auf die eingesetzte Menge an 1,3-Butadien) Natriummethylat (Base) und 5 ml Isooctan (interner GC Standard) versetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung in den evakuierten Autoklaven (100 ml Autoklav der Firma Parr) eingesaugt, der Autoklav auf  $T < -10^\circ\text{C}$  gekühlt und 13.6 g 1,3-Butadien
- 20 einkondensiert (Mengenbestimmung durch Massenverlust in der Butadienvorratsflasche). Der Autoklav wird auf Reaktionstemperatur erwärmt und nach 16 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Nicht umgesetztes 1,3-Butadien wird in eine mit Trockeneis gekühlte Kühlfalle zurückkondensiert. Der Reaktorausgang wird gaschromatographisch analysiert.
- 25 Die Telomerisation von 1,3-Butadien mit Methanol wurde entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit den Komplexen **B-2** und **B-3** durchgeführt. Die Reaktionstemperatur betrug  $90^\circ\text{C}$ .

- Als Hauptprodukt der Reaktion wurde 1-Methoxyocta-2,7-dien (n-Produkt) erhalten. Daneben
- 30 wurde 3-Methoxyocta-1,7-dien (iso-Produkt), 1,3,7-Octatrien (OT), 1,7-Octadien (OD) und Vinylcyclohexen (VCEN) gebildet.

| Bspl.<br>Nr. | MeOH :<br>Butadien | Kat. | Rh<br>[Mol-%] | Base<br>[Mol-%] | n+iso<br>[%] | n :iso<br>[%] | OT+OD+VC<br>H [%] | TON |
|--------------|--------------------|------|---------------|-----------------|--------------|---------------|-------------------|-----|
| 4            | 1:2                | B-2  | 0.021         | 1               | 4.6          | 97.7:2.3      | 2.4               | 219 |
| 5            | 1:2                | B-3  | 0.021         | 1               | 1.1          | 95:5          | 2.7               | 52  |

n + iso = Ausbeute an n-Produkt und iso-Produkt

n : iso = Verhältnis von n-Produkt zu iso-Produkt

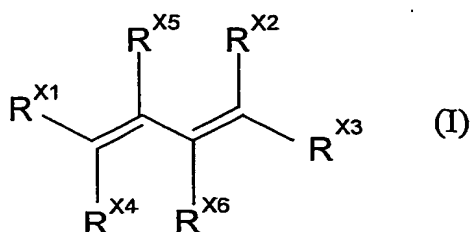
OT+OD+VCH = Ausbeute an 1,3,7-Octatrien, 1,7-Octadien, Vinylcyclohexen (Summe)

TON = Turnover number



**Patentansprüche:**

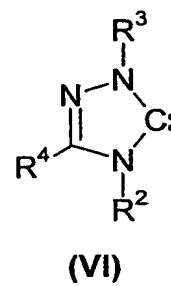
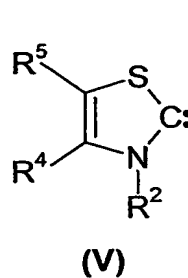
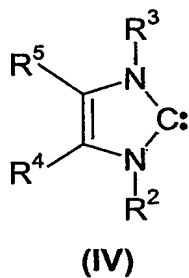
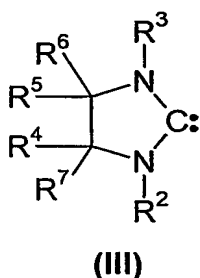
1. Verfahren zur katalytischen Telomerisation von nicht cyclischen Olefinen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen (I)



mit mindestens einem Nucleophil,

dadurch gekennzeichnet,

das als Katalysator Komplexe eingesetzt werden, die Metalle der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente und mindestens einen Carbenligand nach einer der allgemeinen Formeln



enthalten, mit  $R^{X1}, R^{X2}, R^{X3}, R^{X4}, R^{X5}, R^{X6}$ : gleich oder verschieden, H, lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte cyclische oder alicyclische aliphatische oder aromatische Gruppen mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen,

$R^2, R^3$ : gleich oder verschieden a) lineare, verzweigte, substituierte oder unsubstituierte cyclische oder alicyclische Alkylgruppen mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen,

oder b) substituierte oder unsubstituierte, mono- oder polycyclische Arylgruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen

oder c) mono- oder polycyclischer, substituierter oder unsubstituierter Heterocyclus mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen und mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe N, O, S

$R^4, R^5, R^6, R^7$ : gleich oder verschiedenen

Wasserstoff, Alkyl, Heteroaryl, Aryl, -CN, -COOH, -COO-Alkyl-, -COO-Aryl-, -OCO-Alkyl-, -OCO-Aryl-, -OCOO-Alkyl-, -OCOO-Aryl-, -CHO, -CO-Alkyl-, -CO-Aryl-, -O-Alkyl-, -O-Aryl-, -NH<sub>2</sub>, -NH(Alkyl)-, -N(Alkyl)<sub>2</sub>-, -NH(Aryl)-, -N(Alkyl)<sub>2</sub>-, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -Ferrocenyl, -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, wobei die Alkylgruppen 1 bis 24 und die Arylgruppen 5 bis 24 Kohlenstoffatome beinhalten und die Reste  $R^4$  und  $R^5$  auch Teil eines verbrückenden aliphatischen oder aromatischen Ringes sein können,

mit der Maßgabe, das in Kombination mit Pd als Metall der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems  $R^2$  und/oder  $R^3$  die Bedeutung c) hat.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass  $R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$  oder  $R^7$  jeweils gleich oder verschieden sind und mindestens einen Substituenten aus der Gruppe

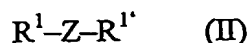
-H, -CN, -COOH, -COO-Alkyl, -COO-Aryl, -OCO-Alkyl, -OCO-Aryl, -OCOO-Alkyl, -OCOO-Aryl, -CHO, -CO-Alkyl, -CO-Aryl, -Aryl, -Alkyl, -Alkenyl, -Allyl, -O-Alkyl, -O-Aryl, -NH<sub>2</sub>, -NH(Alkyl), -N(Alkyl)<sub>2</sub>, -NH(Aryl), -N(Alkyl)<sub>2</sub>, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -Ferrocenyl, -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> aufweisen, wobei die Alkylgruppen 1 bis 24, die Alkenylgruppen 2 bis 24, die Allylgruppen 3 bis 24 und die Arylgruppen 5 bis 24 Kohlenstoffatome beinhalten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass ein Nukleophil der Formel (II)

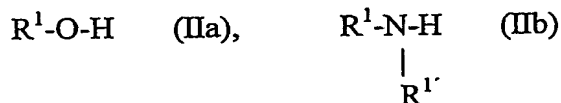




eingesetzt wird, mit

Z gleich O, N(R<sup>1''</sup>), S(O<sub>2</sub>), Si(R<sup>1''</sup>)(OH), C=O, C(H<sub>2</sub>), C(H)(NO<sub>2</sub>) oder N(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)  
und R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup> oder R<sup>1''</sup> gleich oder verschieden, H, substituierte oder unsubstituierte, lineare,  
5 verzweigte oder cyclische Alkylgruppen, Alkenylgruppen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen,  
Carboxylgruppen oder Arylgruppen bedeuten und die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup> über kovalente  
Bindungen miteinander verknüpft sein können, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>1'</sup> gleich oder  
unterschiedlich substituiert sein können,

4. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als Nucleophil Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa) oder (IIb)



eingesetzt werden,

wobei R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup> jeweils gleich oder verschieden, H, substituierte oder unsubstituierte, lineare,  
verzweigte oder cyclische Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe mit 1 bis 22  
Kohlenstoffatomen, einer Carboxylgruppe oder Arylgruppe bedeuten und die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup>  
über kovalente Bindungen miteinander verknüpft sein können.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
25 dass als Nucleophil Wasser, Alkohole, Phenole, Polyole, Carbonsäuren, Ammoniak  
und/oder primäre oder sekundäre Amine eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
30 dass als nicht cyclisches Olefin (I) 1,3-Butadien oder Isopren eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,

dass als nicht cyclisches Olefin (I) 1,3-Butadien in Mischung mit anderen C<sub>3</sub>-, C<sub>4</sub>- und/oder C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffen eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

5 dadurch gekennzeichnet,

dass das Verfahren in einem Lösemittel durchgeführt wird, wobei als Lösemittel das Nucleophil (II) und/oder inerte organische Lösemittel eingesetzt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Carbenligand zu Metall [Mol/Mol] 0,01 : 1 bis 250 : 1 beträgt.

g

Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Telomerisation von nicht cyclischen Olefinen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen (I) oder Mischungen, die solche Olefine  
5 enthalten, mit Nucleophilen (II), wobei als Katalysator ein Metall-Carben-Komplex verwendet wird.

